

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ ВИСМУТА И ТУЛИЯ

О.И.Клюшников, В.Н.Стрекаловский, Л.В.Глинских*, В.Г.Бамбуров *

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 20

e-mail: v.strek@ihte.uran.ru

*Институт химии твердого тела УрО РАН,

620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Поступила в редакцию 10 октября 2000 г.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследованы продукты взаимодействия оксидов висмута и тулия состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_3$ ($x = 0,15-1,2$). Рассмотрены особенности изменения энергии связи электронов O1s от соотношения исходных оксидов, показано, что в продуктах взаимодействия наблюдается разноэнергетический кислород. Определены энергии связи внутренних уровней $\text{Bi}4f_{7/2}$, $\text{Tm}4d_{5/2}$, $\text{Bi}5d_{5/2,3/2}$ и $\text{Tm}5p$. Наблюдаемые изменения объяснены в рамках многозарядового состояния атомов.

Клюшников Олег Иванович – научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: рентгеноэлектронная спектроскопия материалов (оксидов, керамики, сплавов солей, сплавов и др.).

Автор 40 публикаций.

Стрекаловский Виктор Николаевич – заведующий лабораторией ИВТЭ УрО РАН, руководитель Центра “Состав вещества”, ученый секретарь Совета по научному оборудованию УрО РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Область научных интересов: инструментальные методы изучения состава и структуры вещества, твердые электролиты, координационные соединения хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов.

Автор более 230 публикаций.

Глинских Лариса Валерьяновна – младший научный сотрудник, аспирантка ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: химия твердого тела, ионные проводники на основе оксида висмута и редкоземельных элементов.

Автор 5 публикаций.

Бамбуров Виталий Григорьевич – директор ИХТТ УрО РАН, заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: химия неорганических соединений в изменяющемся кристаллическом поле.

Автор более 280 публикаций.

Объемные свойства оксидных электролитов с примесной (системы на основе ZrO_2 с добавками двух- или трехвалентных катионов) или собственной разупорядоченностью (Bi_2O_3 и системы на ее основе) в виде твердых растворов со структурным типом флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) многократно и тщательно исследованы [1-4].

В меньшей степени изучены их поверхностные свойства. В настоящей работе метод рентге-

ноэлектронной спектроскопии, являющийся фундаментальным и уникальным методом для исследований поверхности (информация поступает с глубины всего нескольких десятков ангстрем) использован для изучения продуктов синтеза состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_3$ ($x = 0,15-1,2$). В частности, нас интересовали вопросы характера изменения спектров O1s в зависимости от состава. При этом ожидалось, что должна как-то проявляться энер-

гетическая неравноценность кислорода за счет возможных фазовых превращений, замены катионов висмута на тулий и (или) даже внедрения примесных гидроксильных групп в структуру флюоритовых твердых растворов. В то же время представляло большой интерес определение энергий связи различных состояний ионов Bi^{3+} и Tm^{3+} , как параметров, определяющих связи висмута и тулия с кислородом.

Методика эксперимента

Образцы приготовлены методом твердофазного синтеза при 750°C в течение десятков часов. Исходными продуктами синтеза служили порошки оксидов Bi_2O_3 и Tm_2O_3 по ГОСТ 10216-62 и РЭТУ 1084-63, соответственно.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции проведен на дифрактометре ДРОН-3 с автоматической расшифровкой и определением параметров элементарных ячеек.

Рентгеноэлектронные спектры были получены от порошков, нанесенных на медную подложку. В целях учета зарядки поверхности образца для калибровки шкалы энергий использована C1s -линия от графитового порошка, вводимого в образец, с принятой энергией связи $284,5 \text{ эВ}$.

Измерения проведены на рентгеноэлектрон-

ном спектрометре ОМИКРОН с помощью $\text{Mg K}\alpha$ -излучения в следующих условиях: рабочий вакуум $2 \cdot 10^{-9}$ мбар, напряжение 10 кВ, мощность - 70 Вт. Погрешность определения энергии связи $\pm 0,1 \text{ эВ}$.

Поправка спектров на фон проведена методом Ширли [5], спектры нормированы на величину максимума линии.

Зарегистрированы фотоэлектронные спектры внутренних уровней O1s , $\text{Bi7f}_{7/2}$, $\text{Tm4d}_{5/2}$, на основании чего проанализирован характер изменения интенсивности в валентных полосах.

Результаты и обсуждение

Данные рентгенодифракционных измерений представлены в табл. 1. Из их рассмотрения следует, что кубическая фаза F со структурным типом флюорита реализуется в области составов с $x = 0,3-0,8$. При меньших содержаниях оксида тулия наблюдается тетрагональная фаза типа b- Bi_2O_3 , при больших – смесь двух фаз: флюоритового твердого раствора и оксида тулия. Это следует учитывать при обсуждении рентгеноэлектронных исследований, проведенных для образцов составов: $\text{Bi}_{1,85}\text{Tm}_{0,15}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1,75}\text{Tm}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1,55}\text{Tm}_{0,45}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{1,3}\text{Tm}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0,8}\text{Tm}_{1,8}\text{O}_3$.

Таблица 1
Фазовый состав исследованных образцов и параметры элементарных ячеек

№ образца	Состав образца	Наличие фаз	Параметры ячеек, Е
1	$\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{O}_3$	Тетрагональная, типа b- Bi_2O_3	$a = 7,733$, $c = 5,634$
2	$\text{Bi}_{1,85}\text{Tm}_{0,15}\text{O}_3$	— " —	$a = 7,731$, $c = 5,633$
3	$\text{Bi}_{1,8}\text{Tm}_{0,2}\text{O}_3$	β - Bi_2O_3 с F-искажением	$a = 7,742$, $c = 5,612$
4	$\text{Bi}_{1,75}\text{Tm}_{0,25}\text{O}_3$	Искаженная F- фаза	$a = 5,506$
5	$\text{Bi}_{1,70}\text{Tm}_{0,3}\text{O}_3$	F	$a = 5,499$
6	$\text{Bi}_{1,65}\text{Tm}_{0,35}\text{O}_3$	F	$a = 5,501$
7	$\text{Bi}_{1,60}\text{Tm}_{0,40}\text{O}_3$	F	$a = 5,484$
8	$\text{Bi}_{1,55}\text{Tm}_{0,45}\text{O}_3$	F	$a = 5,477$
9	$\text{Bi}_{1,50}\text{Tm}_{0,50}\text{O}_3$	F	$a = 5,470$
31	$\text{Bi}_{1,40}\text{Tm}_{0,60}\text{O}_3$	F	$a = 5,449$
16	$\text{Bi}_{1,30}\text{Tm}_{0,7}\text{O}_3$	F	$a = 5,428$
27	$\text{Bi}_{1,125}\text{Tm}_{0,75}\text{O}_3$	F	$a = 5,427$
28	$\text{Bi}_{1,20}\text{Tm}_{0,8}\text{O}_3$	F	$a = 5,423$
29	$\text{Bi}_{1,15}\text{Tm}_{0,85}\text{O}_3$	F + Tm_2O_3	$a = 5,413$
11	$\text{Bi}_{1,10}\text{Tm}_{0,9}\text{O}_3$	F + Tm_2O_3	$a = 5,411$
19	Bi TmO_3	F + Tm_2O_3	$a = 5,403$
20	$\text{Bi}_{0,9}\text{Tm}_{1,1}\text{O}_3$	F + Tm_2O_3	$a = 5,395$
21	$\text{Bi}_{0,8}\text{Tm}_{1,2}\text{O}_3$	F + Tm_2O_3	$a = 5,395$

β - Bi_2O_3 – тетрагональная фаза, F - кубическая фаза со структурным типом флюорита.

Экспериментальные значения энергий связи O1s, Bi4f_{7/2}, Tm4d_{5/2} исходных оксидов и синте-

зированных продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав, структура, энергии связей O1s, Bi4f_{7/2}, Tm4d_{5/2} и ширина линий Bi4f_{7/2}

Состав	Структура	Энергии связи, эВ				
		O1s	Bi 4f _{7/2}	ШПВ	Δ	Tm 4d _{5/2}
Bi		-	157,1	-	-	-
Bi ₂ O ₃	α-Bi ₂ O ₃	530,0	158,6	2,25	5,2	-
Bi _{1,85} Tm _{0,15} O ₃	β-Bi ₂ O ₃	530,0 529,5	158,9	2,99	5,5	176,2
Bi _{1,75} Tm _{0,25} O ₃	β→F	530,0 529,5 531,5 531,8	158,6	1,98	5,1	175,8
Bi _{1,55} Tm _{0,45} O ₃	F	529,5 530,8 531,8	159,1	2,14	5,5	176,2
Bi _{1,30} Tm _{0,70} O ₃	F	529,5 530,2 531,6 531,8	158,6	2,23	5,3	175,8
Bi _{0,8} Tm _{1,2} O ₃	F+Tm ₂ O ₃	529,5 530,2 531,6	158,3	1,76	5,4	175,8
Tm ₂ O ₃		529,6	-	-	-	176,0

Δ - спин-орбитальное расщепление Bi4f_{7/2} – Bi4f_{5/2}; α-Bi₂O₃ - моноклинная модификация оксида висмута; ШПВ-ширина линии на полувысоте.

На рис. 1-3 представлены рентгеноэлектронные спектры O1s, Bi7f, а также распределение интенсивности в валентных полосах в зависимости от содержания тулия (x). Наблюдаемые изменения в энергиях связи уровней измерены относительно положения линий, соответствующих спектрам исходных оксидов.

На рис. 1 приведены спектры O1s-кислорода исследованных образцов. Исходными данными для идентификации и выявления особенностей служили спектры O1s чистых оксидов висмута и тулия. В соответствии с работой [5] и нашими измерениями энергия связи O1s – уровня для этих оксидов равна 530.0 и 529.6 эВ, соответственно. В спектре Bi₂O₃ присутствует вторая линия с энергией 531.6 эВ, которую объясняют присутствием в окисле гидроксильных групп [6, 7].

Для спектров O1s наблюдается сложная форма линий. В зависимости от состава образцов, каждую кривую можно представить как сумму нескольких пиков с разной максимальной интенсивностью, каждому из которых соответствует свое зарядовое состояние аниона кислорода. В спектре присутствуют пики с максимумами при энергиях 529.6, 530.0 и 531.6-532 эВ. Пики при 529.6 и 530.0 эВ соответствуют положениям линий в исходных Tm₂O₃ и Bi₂O₃.

Положение линий в области 531.6–532.0 эВ может быть связано с тремя причинами: фазовыми превращениями (при переходе от α к β-модификации Bi₂O₃, переходу от тетрагональной β-модификации оксида висмута к кубической F-фазе), процессам упорядочения – разупорядочения в рамках флюоритовой фазы и возможностью наличия гидроксильных групп в узлах раз-

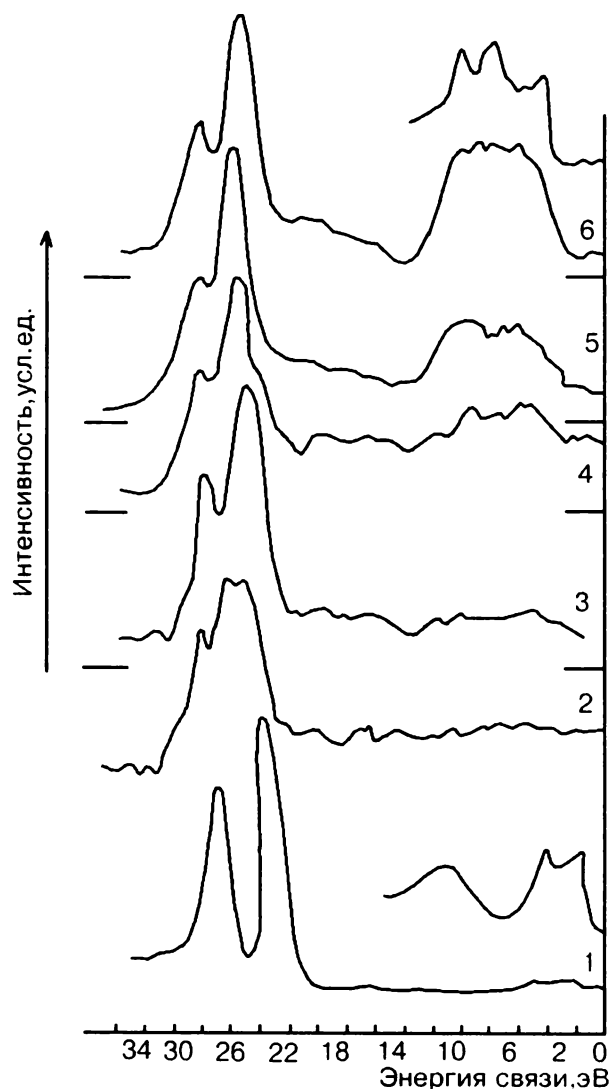


Рис. 1. Спектры O1s-линий кислорода исследованных образцов:
1 - Bi₂O₃; 2 - Bi_{0,8}Tm_{1,2}O₃; 3 - Bi_{1,3}Tm_{0,7}O₃; 4 - Bi_{1,55}Tm_{0,45}O₃;
5 - Bi_{1,75}Tm_{0,25}O₃; 6 - Bi_{1,85}Tm_{0,15}O₃

мещения кислорода [6]. Для решения этих вопросов необходимы дальнейшие исследования, вероятно, с привлечением других методов.

Можно, однако, заметить, что связи Bi - O и Tm - O практически не меняются, так как положение линии O 1s для исходных окислов остаются постоянными.

Из табл.2 следует, что положение пиков $\text{Bi}4f_{7/2}$ и $\text{Tm}4d_{5/2}$ зависит от состава образцов. При этом для $\text{Bi}4f_{7/2}$ сначала наблюдается смещение в длинноволновую область ($x = 0,15 - 0,45$), а затем - в коротковолновую ($x = 0,7 - 1,2$). Ширина линии $\text{Bi}4f_{7/2}$ (ШПВ) изменяется от 1,76 до 2,99 эВ. Спин-орбитальное расщепление к между линиями $\text{Bi}4f_{7/2}$ и $\text{Bi}4f_{5/2}$ меняется и остается для F-фазы в среднем около 5,4 эВ.

Из рис.2 видно, что с низкоэнергетической стороны линий наблюдается асимметрия формы. Спектры были разложены на составляющие

(для этого была использована форма аналогичного спектра чистого висмута), в результате были обнаружены сателлиты, отстоящие от основной линии на 1,7 эВ. С увеличением x (содержанием тулия) интенсивность линий висмута падает, но соотношение интенсивностей $I_{5/2}/I_{7/2}$ сохраняется.

Для спектров $\text{Tm}4d_{5/2}$ характерно, что в образцах, содержащих наибольшее количество тулия ($x = 0,7$ и $1,2$) энергии связи постоянны (175,8 эВ), но меньше 176,0 эВ, наблюдаемой для исходного оксида тулия. Такая же картина наблюдается и в спектрах Tm6p (28,5 эВ). В образцах с меньшим содержанием тулия имеются особенности: так, для линии $\text{Tm}4d_{5/2}$ наблюдается увеличение энергии до 176,2 эВ, а для линии Tm6p - уменьшение до 28,0 эВ. Вероятно, это связано с разной реакцией уровней на процессы возбуждения атомов, которые сопровождаются многоэлектронными взаимодействиями.

В спектрах $\text{Tm}4d$ с высокоэнергетической стороны также заметны сателлиты, которые скорее всего связаны с монопольным возбуждением электронов валентной полосы. Если для малых содержаний тулия величина интенсивности ближайшего к основной линии сателлита превышает интенсивность линии, то с ростом его содержания интенсивности основной линии и сателлита сравниваются. Асимметрия основной линии увеличивается. Величина смещения максимума сателлита меняется в зависимости от состава и колеблется в пределах 0,8 - 1,2 эВ.

На рис.3 представлены спектры уровней $\text{Bi}5d_{5/2,3/2}$, $\text{Tm}5p_{3/2}$ и O 1s, которые расположены вблизи валентной полосы в диапазоне 15 - 30 эВ и спектры валентных полос исследованных составов. Для сравнения приведены спектры исходных элементов. Разница междуплетного расстояния $\text{Bi}5d_{5/2} - \text{Bi}5d_{3/2}$ составляет $3,0 \pm 0,1$ эВ, что соответствует величине, наблюдаемой для чистого оксида висмута. Лишь у состава $\text{Bi}_{1,85}\text{Tm}_{0,15}\text{O}_3$ произошел рост до 3,3 эВ.

Отметим, что энергии связи $\text{Bi}5d_{3/2}$ и $\text{Tm}5p_{3/2}$ в оксидах одинаковы и равны 25,5 эВ для составов с $x > 0,25$. Уменьшение энергии до 25,2 - 24,9 эВ зафиксировано в образцах с $x = 0,25$ и 0,15. С уменьшением содержания тулия в образцах ширина линии $\text{Bi}5d_{3/2}$ ($\text{Tm}5p$) незначительно увеличивается.

Уширение в области 23-24 эВ идентифицировано как наложение на спектр линии O 2s. По результатам разложения линии на составляющие для составов с $x = 0,25$ положение этой линии соответствует линии кислорода, наблюдаемой в Bi_2O_3

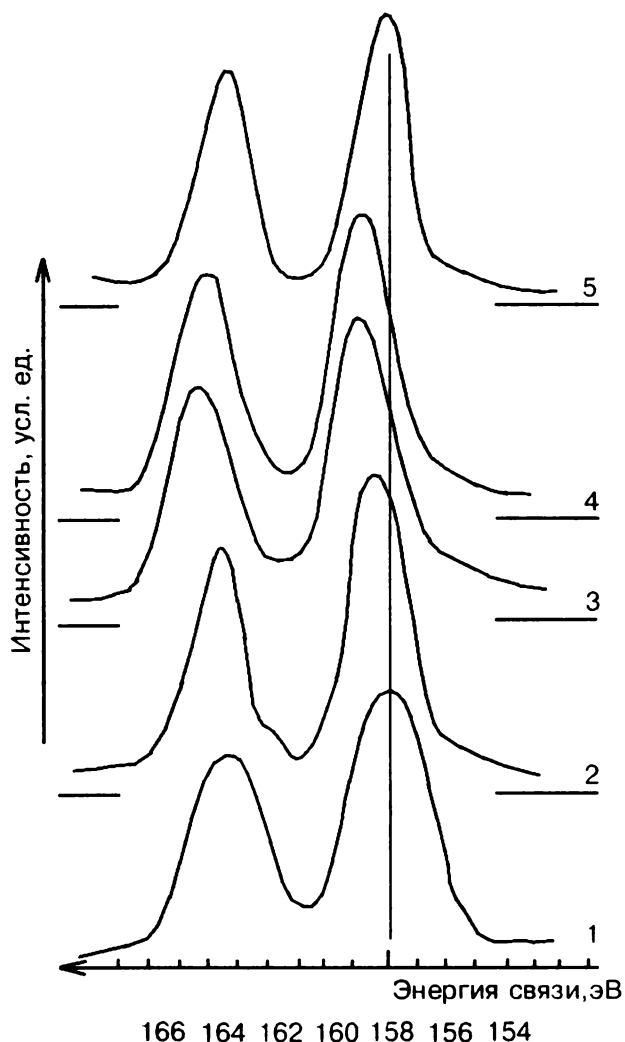


Рис. 2. Спектры $\text{Bi}4f_{7/2}$ -линий висмута исследованных образцов:
1 - $\text{Bi}_{0,8}\text{Tm}_{1,2}\text{O}_3$; 2 - $\text{Bi}_{1,3}\text{Tm}_{0,7}\text{O}_3$; 3 - $\text{Bi}_{1,55}\text{Tm}_{0,45}\text{O}_3$; 4 - $\text{Bi}_{1,75}\text{Tm}_{0,25}\text{O}_3$;
5 - $\text{Bi}_{1,85}\text{Tm}_{0,15}\text{O}_3$

Для составов с большим содержанием тулия положение $O2s$ -линии смещено до 24,0-24,5 эВ.

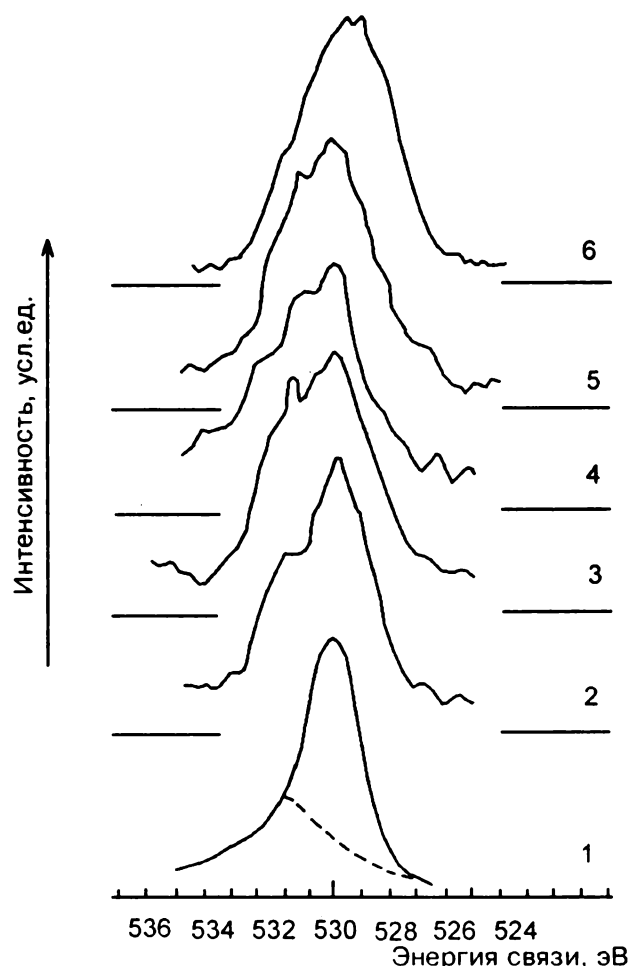


Рис. 3. Спектры $Bi5d$, $Tm5p$ и валентных полос исследованных образцов:

1 - Bi_2O_3 ; 2 - $Bi_{1,85}Tm_{0,15}O_3$; 3 - $Bi_{1,75}Tm_{0,25}O_3$; 4 - $Bi_{1,55}Tm_{0,45}O_3$; 5 - $Bi_{1,3}Tm_{0,7}O_3$; 6 - $Bi_{0,8}Tm_{1,2}O_3$; 7 - Tm

Уширение с высокоэнергетической стороны связано с наложением линии $Tm5p_{3/2}$ и представляет спутник, отстоящий от основного максимума на 1 эВ. В спектре образца с $x = 0,15$ наблюдается смещение линий $Bi5d$ и $Tm5p$ относительно друг друга.

Интенсивность линии $Bi5d_{3/2}$ зависит от содержания висмута в образцах, при этом изменяются абсолютная величина и отношение интенсивностей $Bi5d_{3/2}$: $Tm5p_{3/2}$ линий, что связано с перераспределением вкладов от атомов висмута и тулия.

Сложная структура распределения интенсивности валентных полос просматривается в диапазоне 0 – 14 эВ от уровня Ферми. Условно можно разделить этот диапазон на три участка: 0-4, 4-8 и 8-12 эВ. Из рис. 3 видно, что на участке 0-4 эВ расположено распределение интенсивности, идентифицированное как $Bi6p$ -состояние, а на

участке 8-12 эВ – как $6s$ -состояние [7]. Характерным признаком для всех спектров является рост интенсивности в области 4-12 эВ с увеличением в образцах содержания тулия.

Основные особенности спектров редкоземельных элементов обусловлены возбуждением $4f$ -электронов. Для объяснения наблюдаемых особенностей в области 4-12 эВ привлечены теоретические и экспериментальные данные ряда работ [8-12].

В валентной полосе тулия распределение интенсивности в области 4-7 эВ идентифицировано как $5d$ -состояние, а в области 7-12 эВ – как состояние $4f$ -уровней тулия.

Учитывая, что зарядовое состояние катионов тулия и висмута, определенное по энергиям связи внутренних уровней, в исследуемых оксидах близко к +3, можно появление максимумов около 8,5 и 11 эВ увязать с $4f$ -состояниями тулия. С уменьшением содержания тулия эта часть спектра сдвигается в сторону меньших энергий связи и становится более сглаженной. Происходит перераспределение интенсивности внутри этого диапазона энергий, что приводит к снижению интенсивности спектра вблизи – 8 эВ. При $x = 0,45$ максимум сдвинут в сторону низких энергий связи на 1 эВ. Так как одновременно с этим в спектре $Bi5d_{3/2}$ ($Tm5p_{3/2}$) наблюдается ярко выраженная особенность, сдвиг относительно основной линии также на 1 эВ, мы полагаем, что произошел сдвиг $4f$ -состояний тулия в сторону уровня Ферми. Так как в этой области расположены и $6s$ -состояния висмута, то можно предположить, что одновременно происходит и перераспределение интенсивности этих состояний. Энергия связи $Bi4f_{7/2}$ и $Tm4d_{3/2}$ (табл. 2) для состава с $x = 0,45$ имеет наибольшую величину. Это должно привести к наибольшему смещению интенсивности $6s$ -состояний висмута и $4f$ -состояний тулия в сторону больших энергий. Фактически происходит смещение максимума “наплыва” в сторону низких энергий. Если “сглаживание” максимума на участке 8-12 эВ можно объяснить наложением линий $Bi6s$ и $Tm4f$, то сдвиг в сторону низких энергий возможен лишь за счет сдвига $Tm4f$ -состояний, либо частичной потерей локальности состояний электронов этого уровня. Сложность в интерпретацию вносит и изменение распределения $O2p$ -электронов кислорода, которое частично расположено в этом же поддиапазоне энергий.

На участке 4-7 эВ с ростом содержания тулия уменьшается относительная интенсивность вблизи энергии 4,4 эВ, которой соответствуют $5d$ -состояниям тулия, и наблюдается смещение по-

ложения максимума на 0,6 эВ в сторону больших энергий. Уменьшение интенсивности, вероятно, можно связать с участием 5d электронов в связях с другими атомами и частичной делокализацией этих электронов около атомов тулия. Постоянство положения максимума при 6эВ и сравнимая величина его интенсивности по отношению к интенсивности распределения на участке 8-12 эВ вероятнее всего связаны с частью O2p-состояний кислорода, так как число атомов в исследуемых оксидах остается постоянным. Абсолютный рост интенсивности максимума при 6эВ одновременно с интенсивностью, которую мы связываем с 4f-электронами тулия, дает повод предположить, что на этом участке интенсивность связана с атомами кислорода, находящимися в связи с атомами тулия.

В области 0-4 эВ четко выделить особенности распределения интенсивности на эксперименте затруднительно. Можно отметить, что в спектре висмута наблюдаются два пика при 3,3 и 1,2 эВ, которые соответствуют его 6p-состояниям [10]. У редкоземельных металлов валентная полоса образована из гибридизированных 6s-, 5d-состояний. В окрестностях уровня Ферми парциальная плотность d-состояний выше, чем у s. Поэтому можно предположить, что для образцов с x, большим 0,25, характер распределения интенсивности вблизи уровня Ферми связан с 6p-состояниями висмута.

Замена ионов висмута на тулий не меняет валентность катионов в решетке, но увеличивает степень беспорядка в подрешетке кислорода. Существенная разница ионных радиусов тулия и висмута (0,80 и 1,08 Å, соответственно) способствует сжатию объема решетки, уменьшению расстояний катион-катион и постоянной решетки.

В зависимости от количества вводимого модификатора высокотемпературная δ -фаза Bi_2O_3 претерпевает следующие превращения:

- при $x = 0,15$ образуется β -фаза тетрагонального типа (нарушенная дефектная структура типа флюорита с упорядоченными вакансиями в кислородной подрешетке [3,4]);

- при $x = 0,25-0,75$ происходит образование кубической фазы со структурным типом флюорита с меньшим упорядочением вакансий кислорода. Заметим, что разница ионных радиусов тулия и висмута превышает 14 % (условие замещения), тем не менее замещение катионов наблюдается, что подтверждают данные рентгенофазового анализа;

- дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к образованию двух фаз:

флюоритовой и чистого Tm_2O_3 (кубическая, типа Mn_2O_3 , пространственная группа $D5_3$). Параметр решетки сложного оксида значительно меньше, чем параметр оксида тулия (10,52 Å), поэтому можно предположить, что структура основного объема сохраняется.

Анализируя полученные результаты, теоретические и экспериментальные данные ряда авторов [8-12] можно сделать ряд предположений по интерпретации представленного материала.

Изменения в энергии связи электронов $\text{Bi}4f_{7/2}$ указывают на изменение ионности связи висмута с кислородом. Для слабообразованных образцов с $x < 0,25$ величина энергии меньше, чем в оксиде висмута, что в рамках существующих моделей рассматривается как уменьшение локализации электронов вблизи катионов висмута. Наибольшие изменения в спектрах наблюдаются при $x = 0,7$. Уменьшение, а затем рост полуширины линий в образцах с $x = 0,25-0,70$ (табл. 2), вероятнее всего, связано с разупорядочением структуры, и следовательно, большей делокализацией электронной плотности вблизи катионов висмута.

Интерес представляют изменения в образце с $x = 0,25$, в котором происходит фазовый переход тетрагональной β -фазы в кубическую флюоритовую F. Энергия связи и междуплетное расстояние $\text{Bi}4f$ в F-фазе одинаковы с данными для оксида висмута, а значение ШПВ – меньше. Изменение полуширины в сторону уменьшения наблюдается и с появлением второй фазы ($x = 1,20$). При этом характеристики исследуемой линии достигают значений, наблюдаемых для оксида висмута. Можно предположить, что при переходе во флюоритовую фазу усиливается сила связи по линии $\text{Bi}-\text{O}$, которая с увеличением вводимой добавки сохраняется до появления второй фазы – оксида тулия. В то же время электронная плотность вблизи катиона висмута несколько уменьшается за счет образования связи $\text{Tm}-\text{O}$.

Изменения в энергии связи тулия в сторону меньших значений по сравнению с оксидом тулия указывает на ослабление связи по линии $\text{Tm}-\text{O}$ и увеличение электронной плотности вблизи катиона тулия.

Из данных распределения электронов $\text{O}1s$ – линии кислорода следует, что состояние анионов кислорода решетки (энергии 529,6 и 530,0 эВ) постоянно. Сложная картина спектра в области исследованных энергий указывает на неоднозначность энергетического состояния кислорода, природа которого еще должна быть исследована. Возможно, что полностью объяснить распределе-

ние интенсивностей за счет гидроксильных ионов, их составом, количеством и возможным взаимодействием в приповерхностных слоях образцов, как это принято сейчас, вряд ли возможно.

В спектрах валентных полос наблюдается перераспределение интенсивности, связанное с изменением состояний электронов 4f, 5d – тулия, 6s, 6p – висмута и 2p – кислорода.

Для созданной флюоритовой фазы в сложных оксидах $\text{Bi}_{2-x}\text{Tm}_x\text{O}_3$ электропроводность σ составляет $7 \cdot 10^{-3}$ (500°C), $8 \cdot 10^{-2}$ (700°C) и 0.4 (900°C) S/cm , что ниже проводимости чистого Bi_2O_3 – 2.3 S/cm (900°C), но выше проводимости ZrO_2 – 0.01 S/cm (900°C) [3, 9-11]. Так как при замещении катионов висмута и тулия электронной нейтральность ячейки не нарушается, то число зарядовых носите-

лей (вакансии кислорода) не увеличивается, что подтверждается постоянством проводимости при изменении парциального давления кислорода [12, 13]. С вводом катиона тулия изменяется длина связи катион-кислород (частичная замена Bi-O на Tm-O). От длины связи Tm-O зависит энергия активации перехода иона кислорода через тетрагональную плоскость (переход от системы Bi^{3+} - $\text{Bi}^{3+}_\text{к}$ системе Bi^{3+} - Tm^{3+}). Наиболее активные ионы кислорода находятся в Bi-Tm тетраэдрах элементарной ячейки, поэтому увеличение проводимости с ростом вводимого модификатора вероятнее всего связано с увеличением числа таких доменов и подвижности анионов в них.

1. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью (состав,

ЛИТЕРАТУРА

- структура, фазовые превращения). М.: Наука, 1987. 157 с.
2. Wold A., Dwight K. Solid State Chemistry (Synthesis, structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides). New York : Chapman & Hall, 1993. 245 p.
3. Takahashi T., Iwahari H., Nagai Y. // J. Appl. Electrochem. 1972. V.2, № 2. P.97-104
4. Takahashi T., Iwahari H., Arao T. // J. Appl. Electrochem. 1975. V.5, № 3. P.187-195
5. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д.Бригса и М.П.Сыча. М.: Мир, 1987. 598 с.
6. Guillermo R., Boivin J.C. et al // Rev. Chem. Miner. 1978, № 15. P.153.
7. Нефедов В.И., Гати Д., Джуринский Б.Ф., Сергущин Н.П., Салынь Я.В. // Журнал неорганической химии. 1975, Т. XX, №9. С. 2307-2314.
8. Brienin J.S, Mc Clure // Anal. Chem. Lett., 1972, №5. P.737.
9. Ключников О. И., Стрекаловский В. Н., Вакарин С.В. // Вестник УГТУ-2000. № 1, С.131-132
10. Scrocco M. // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. // 1990. V.50, № 3. P.171-184.
11. Coeyn P., Baer Y., Jorgensen C. // Chem.Phys.Lett. № 22, P.443.
12. Werheim G. H., Rosen A. // Phys.Rev.Lett. 1971. V.27, № 8. P.505-507.
13. Baer Y., Busch G. // J.Electr. Spectr. Rel. Phen. // 1974. V.5. P.611.

* * * * *